

⑯ 公開特許公報 (A) 平2-9498

⑤Int. Cl. 5
C 02 F 11/12識別記号 庁内整理番号
E 8516-4D

④公開 平成2年(1990)1月12日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全11頁)

③発明の名称 懸濁物質含有水の脱水方法

②特 願 昭63-161228

②出 願 昭63(1988)6月28日

⑦発明者	橋 本 義	大阪府箕面市粟生新家544-67
⑦発明者	田 中 敬 次	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業 株式会社内
⑦発明者	田 中 健 治	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業 株式会社内
⑦発明者	赤 松 隆	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業 株式会社内
⑦出願人	三洋化成工業株式会社	京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明月 細田

1. 発明の名称

懸濁物質含有水の脱水方法

2. 特許請求の範囲

1. 懸濁物質含有水を、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させることにより懸濁物質含有水の水を吸収させ、次いで加温することにより脱水材に吸収された水を放出して該脱水材を再使用することを特徴とする懸濁物質含有水の脱水方法。
2. 懸濁物質含有水を、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させることにより懸濁物質含有水の水を吸収させることを特徴とする懸濁物質含有水の脱水方法。
3. 懸濁物質含有水の水を吸収させた請求項2記載の脱水材を加温することにより脱水材に吸収された水を放出して該脱水材を再使用することを特徴と

する懸濁物質含有水の脱水方法。

4. 水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して懸濁物質含有水を可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させる工程と、吸水した脱水材を加温して放水させる工程、とを繰り返すことにより連続的に脱水することを特徴とする懸濁物質含有水の脱水方法。

5. 热応答性樹脂が、オキシアルキレンエーテル基を有するビニル単量体(A)と架橋剤(B)および必要により他のビニル単量体とを重合して得られる樹脂である請求項1～4のいずれか記載の脱水方法。

6. 热応答性樹脂が、多糖類のオキシアルキレンエーテルを主な構成成分とする架橋体からなる樹脂である請求項1～4のいずれか記載の脱水方法。

7. 热応答性樹脂が、ポリN-アルキルアクリルアミドの架橋体を主な構成成分とする樹脂である請求項1～4のいずれか記載の脱水方法。

8. 热応答性樹脂が、ポリビニルメチルエーテルの架橋体を主な構成成分とする樹脂である請求項1～

のいずれか記載の脱水方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、懸濁物質含有水の脱水方法に関する。更に詳しくは、可逆熱応答性樹脂の利用により、吸水と放水を繰り返して連続的に懸濁物質含有水を脱水する方法に関する。

[従来の技術]

従来、懸濁物質含有水の脱水方法としては、懸濁物質含有廃水を、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して吸水性樹脂と接触させて脱水し、次いで水を吸収した吸水性樹脂を加熱乾燥により水分を蒸発させて再使用する方法、または水を吸収した該吸水性樹脂を電解質溶液に浸漬して水分を吐き出させ再使用する方法が提案されている(特開昭57-38306号公報)。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、上記の従来の脱水方法では、水分の吸収については問題はないが、水を吸収した吸水性樹脂を加熱乾燥して再使用する際に、(イ)加

温乾燥のための多大のエネルギーと乾燥設備が必要である、(ロ)乾燥に長時間を要する、(ハ)加热乾燥中に吸水性樹脂の吸水能力が低下する等の問題点がある。また水を吸収した該吸水性樹脂を電解質溶液に浸漬して水分を吐き出させて再使用する方法では、(ニ)電解質溶液に浸漬しても完全に放水させることができない、(ホ)放水ゲル中に電解質が蓄積されて再吸水能力が低下する、(ハ)浸漬のための特別な設備が必要である等の問題点がある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、懸濁物質含有水からの脱水能力に優れ、吸水した脱水材からの放水が簡単であり、放水処理した脱水材を再使用しても初期の吸水能力を發揮し、且つ懸濁物質含有水から水分のみを連続的に繰り返し脱水しうる方法を見い出すべく篠意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は懸濁物質含有水を、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させることにより懸濁物質含有水の水を吸収させ、次いで

加温することにより脱水材に吸収された水を放出して該脱水材を再使用することを特徴とする懸濁物質含有水の脱水方法；および水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して懸濁物質含有水を可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させる工程と、吸水した脱水材を加温して放水させる工程、および放水処理された脱水材を再び透水層を介して懸濁物質含有水と接触させる工程とが連続的に繰り返されることを特徴とする懸濁物質含有水の脱水方法である。

本発明において、透水層としては、懸濁物質含有水と接触して水分を透過するが懸濁物質を透過しないものであればとくに限定されない。具体的にはろ過の際に用いる固液分離用の多孔材やろ紙および半透膜などが挙げられる。

多孔材としては、例えば(イ)織物、織物(天然あるいは合成繊維)および不織布、(ロ)ガラス繊維、(ハ)有孔フィルムや有孔金属板、(ニ)金属製あるいは樹脂製の網、(ホ)多孔体(素焼、セラミックスなど)、(ハ)連続気泡発泡体(ウレタンフォームなど)

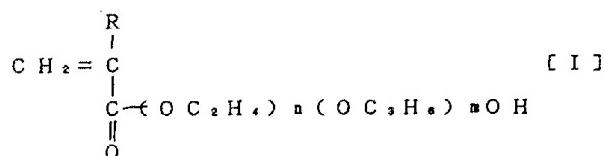
などが挙げられる。半透膜としては、セロハン膜、コロジオン膜、ビニロン膜などが挙げられる。これらの内で好ましいものは、固液分離性、耐久性、コストなどの点から、織物(いわゆるろ布)、不織布および金属製あるいは樹脂製の網あるいはこれらの組合せである。

透水層の厚さは、通常0.01～10mmである。

本発明において、可逆熱応答性樹脂としては、(1)オキシアルキレンエーテル基を有するビニル単量体(A)と架橋剤(B)および必要により他のビニル単量体(C)とを重合して得られる可逆熱応答性樹脂、(2)多糖類のオキシアルキレンエーテルを主な構成成分とする架橋体からなる可逆熱応答性樹脂、(3)ポリN-アルキルアクリルアミドの架橋体を主な構成成分とする可逆熱応答性樹脂、(4)ポリビニルメチルエーテルの架橋体を主な構成成分とする可逆熱応答性樹脂、などが挙げられる。

好ましいものは、生産が容易であり、かつ安価に製造しうるという点で、(1)および(2)の熱応答性樹脂である。

(1)の熱応答性樹脂の製造に使用されるオキシアルキレンエーテル基を有するビニル単量体(A)としては、次の一般式【I】で表される単量体が挙げられる。



(式中、Rは水素またはメチル基、nは2以上の整数、mは0または正の整数である。)

好ましくは、nは2~10、mは0~5であり、n>mである。

また、 $\text{O C}_2\text{H}_4$ と $\text{O C}_3\text{H}_6$ との順序には限定はなく、結合形式もランダム結合、ブロック結合など特に限定はない。

これらの単量体(A)は、アクリロイル基含有化合物とグリコール類とのエステル化反応や、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドとの付加反応などの通常の方法により得ることができ

る。

架橋剤(B)としては、2個以上の重合性二重結合を有する化合物および少なくとも1個の重合性二重結合を有しあつ单量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

2個以上の重合性二重結合を有する化合物の例としては、下記のものが挙げられる。

① ビス(メタ)アクリルアミド:

例えば、N,N'-メチレンビスアクリルアミド。

② ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル:

ポリオール類[エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシアルキレングリコールなど]のジ-またはポリ-(メタ)アクリル酸エステル; 不飽和ポリエステル[上記ポリオール類とマレイイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる]およびジ-またはトリ-(メタ)アクリル酸エステル[ポリエボキシドと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる]など。

③ カルバミルエステル:

のモノ(メタ)アリルエーテルとのエステル: ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルなど。

④ ポリアリロキシアルカン類:

テトラアリロキシエタンなど。

少なくとも1個の重合性二重結合を有しあつ单量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物の例としては、(メタ)アクリル酸および/またはその他の共重合性单量体と反応性の基、たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基と反応性の基(ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基など)を含むエチレン性不飽和化合物が挙げられる。具体的には、ヒドロキシル基含有不飽和化合物[N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど]およびエポキシ基含有不飽和化合物[グリシジル(メタ)アクリレートなど]ならびにカチオン性基含有不飽和化合物、例えば4級アンモニウム塩基含有不飽和化合物[(メタ)アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイロキシエチルトリエチルアンモニウム

ポリイソシアネート[トリエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびRCO基含有ブレボリマーなど]とヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

⑤ ジまたはポリビニル化合物:

ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルケトンなど。

⑥ ポリオール類のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテル:

ポリオール類[アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオールなど]のジ-またはポリ-(メタ)アリルエーテル、例えばポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンプン、アリル化セルロースなど。

⑦ ポリカルボン酸のジ-またはポリ-アリルエスチル:

ジアリルフタレート、ジアリルアジベートなど。

⑧ 不飽和モノ-又はポリ-カルボン酸とポリオール

クロライドなど]、および3級アミノ基含有不飽和化合物[(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなど]などが挙げられる。

架橋剤(B)のうちで好ましいものは、ビス(メタ)アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノカルボン酸とのジ-またはポリ-エステルおよびポリアリロキシアルカンであり、特に好ましいものはN,N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。

必要により使用される他のビニル単量体(C)としては、イオン性単量体、親水性単量体、親油性単量体およびこれら単量体の2種以上の混合物が挙げられる。

イオン性単量体としては、例えばカルボン酸基を含有するビニル単量体、スルホン酸基を含有するビニル単量体、リン酸基を含有するビニル単量体およびそれらの塩などのアニオン性基含有単量

体、あるいは第四級アンモニウム塩基を含有するビニル単量体などのカチオン性基含有単量体が挙げられる。

カルボキシル基を有するビニル単量体としては、例えば、不飽和モノまたはポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸など]、それらの無水物[無水マレイン酸など]およびこれらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩など)、アンモニウム塩またはアミン塩および上記単量体の2種以上の混合物などが挙げられる。これらの内で好ましいものは、(メタ)アクリル酸およびそのアルカリ金属塩である。

スルホン基を有するビニル単量体としては、例えば、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸[ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、ステレンスルホン酸など]、(メタ)アクリルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど]、(メタ)アクリルアミドスルホ

ン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など]、およびこれらの塩および上記単量体の2種以上の混合物などが挙げられる。これらの内で好ましいものは、(メタ)アクリルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドスルホン酸およびこれらのアルカリ金属塩である。

リン酸基を含有する重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルキシエチルホスフェートなど]、(メタ)アクリルアミドホスフェート[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンホスフェートなど]などが挙げられる。

これらのアニオン基含有単量体は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性ビニル単量体としては、例えば、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[(メタ)ア

クリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど]、ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェートなど]、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[トリメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物または臭化物、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など]、ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[トリメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)ア

クリルアミドの塩化物など]、 N-アルキルビニルビリジニウムハライド [N-メチル-2-ビニルビリジニウムクロライドまたはプロマイド、 N-メチル-4-ビニルビリジニウムクロライドなど]、 トリアルキルアリルアンモニウムハライド [トリメチルアリルアンモニウムクロライド、 トリエチルアリルアンモニウムクロライドなど] およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記のイオン性単量体うちで好ましいものは、カルボン酸基またはスルホン酸基を含有するアニオン性ビニル単量体である。

親水性単量体としては、 例えば (メタ) アクリルアミド、 ジアセトンアクリルアミド、 ビニルビロリドン、 ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

親油性単量体としては、 例えば不飽和カルボン酸 [(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸； マレイン酸、 フマル酸などのポリカルボン酸] のアルキル ($C_1 \sim C_{10}$) エステル、 ビニル炭化水素 [ステレン、 ブタジエン、 イソブチレンなど]、 脂

などにより重合を開始させる公知の方法も可能である。

また、 その製造例としては、 例えば特公昭49-43395号、 特開昭53-46389号、 特公昭53-46199号、 特開昭56-36504号、 特開昭56-131608号、 特開昭57-73007号、 特開昭58-2312号、 特開昭58-71907号、 特公昭58-25500号、 特開昭59-189103号の各公報などに記載されている。

本発明において、 多糖類のオキシアルキレンエーテルを主な構成成分とする架橋体からなる(2)の熱応答性樹脂としては、 (I)多糖類のオキシアルキレンエーテルの架橋体、 (II)多糖類のオキシアルキレンエーテルと水溶性樹脂との混合物の架橋体、 (III)多糖類のオキシアルキレンエーテルとビニル単量体の架橋重合体あるいはグラフト重合架橋体などが挙げられる。

多糖類としては、 キトサン、 デンプン、 セルロースおよびその他の天然多糖類などが挙げられる。

キトサンとしては、 例えばカニ、 エビ、 オキアミ、 昆虫などの甲皮を原料としたキトサン、 N-ア

肪族ビニル炭化水素 [エチレン、 プロピレン、 ブテンなど]、 不飽和ニトリル類 [アクリロニトリルなど]、 (メタ) アクリルアミド誘導体 [N-オーブチルアクリルアミド、 N-n-ヘキシルアクリルアミドなど]、 酢酸ビニルなどが挙げられる。

単量体(A)の重合体中に占める割合は、 (A)と(C)の合計に対し50モル%以上、 好ましくは70モル%以上である。 50モル%未満の場合、 热応答性が乏しいものとなる。

架橋剤(B)の量は、 (A)と(B)の合計重量に対し、 通常0.01~10%、 好ましくは0.1~5%である。 0.01%未満では、 得られた樹脂の吸水ゲルが軟らかいものとなり、 かつ水と接触した時にママコを生成しやすくなる。 また10%を越えた場合、 吸水力が低いものとなる。

重合方法としては、 ビニル単量体の重合に採用される公知の方法でよく、 例えば、 水溶液重合法、 グラフト重合法、 逆層懸濁重合法、 エマルジョン重合法、 噴霧重合法、 薄膜重合法、 滴下重合法などが挙げられる。 また、 放射線、 電子線、 紫外線

シルキトサン、 N-アリリデンキトサン、 N-アルキリデンキトサンなどの加工キトサンが挙げられる。

デンプンとしては、 例えばサツマイモデンプン、 小麦デンプン、 トウモロコシデンプンなどの生デンプン； 酸化デンプン、 アルキルエーテル化デンプン、 アリールエーテル化デンプン、 オキシアルキル化デンプン、 アミノエチルエーテル化デンプンなどの加工デンプンが挙げられる。

セルロースとしては、 例えば木材、 葉、 茎、 ジン皮、 種子毛などから得られる天然セルロース； アルキルエーテル化セルロース、 有機酸エステル化セルロース、 酸化セルロース、 ヒドロキシアルキルエーテル化セルロース、 スルホン化セルロースなどの加工セルロースが挙げられる。

その他の天然多糖類としては、 例えばキサンタンガム、 グアガム、 アラビアガム、 ローカストビーンガム、 アルギン酸またはそのアルカリ金属塩、 マンナンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。

これらの多糖類のうち好ましいものはキトサンである。

オキシアルキレンとしては、オキシプロピレン、オキシエチレン、オキシステレンおよびこれらの混合物が挙げられる。

多糖類のオキシアルキレンエーテルの製造法については特に限定されず、通常の方法でよい。例えば、多糖類にアルキレンオキシド（プロピレンオキシド、エチレンオキシドなど）をアルカリ金属触媒（ナトリウム、カリウムなどの金属またはその水酸化物、アルコラートなど）の存在下で付加させる通常の方法が挙げられる。

架橋体（イ）の製造法としては、例えば、多糖類のオキシアルキレンエーテルと架橋剤とを溶剤（例えば水、含水アルコールなど）に溶解し、必要により加熱して反応させて架橋する方法、多糖類のオキシアルキレンエーテルを必要により溶剤（例えば水、含水アルコールなど）に溶解して、放射線照射などにより架橋する方法など公知の方法が挙げられる。

ここで用いる架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物（エチレングリコールジグリシジルエー

架橋体（ロ）の製造法としては、例えば、多糖類のオキシアルキレンエーテルと水溶性樹脂と架橋剤とを溶剤（例えば水、含水アルコールなど）に溶解し、必要により加熱して反応させて架橋する方法など、公知の方法が挙げられる。

ここで用いる架橋剤としては、前記架橋体（イ）の説明で用いたものの他、ポリオール類（グリセリンなど）、アミノ酸（アスパラギンなど）なども使用できる。

この架橋剤の量は、多糖類のオキシアルキレンエーテルと水溶性樹脂の合計重量に対し通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

多糖類のオキシアルキレンエーテルと水溶性樹脂との重量比は特に限定されないが、水溶性樹脂は多糖類のオキシアルキレンエーテルの量より少ないことが好ましい。

多糖類のオキシアルキレンエーテルとビニル単量体の架橋重合体あるいはグラフト重合架橋体（ハ）の製造に使用されるビニル単量体としては、前記の単量体（イオン性単量体、親水性単量体および

テル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンなど）、アルデヒド化合物（ホルマリン、グルタルアルデヒドなど）、尿素などが挙げられる。

この架橋剤の量は、多糖類のオキシアルキレンエーテルに対し通常0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

多糖類のオキシアルキレンエーテルと水溶性樹脂との混合物の架橋体（ロ）の製造に使用される水溶性樹脂としては、前記の親水性単量体および／またはイオン性単量体の重合体または共重合体、およびこれらと親油性単量体の共重合体、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなど）、デンプン誘導体（カルボキシメチルデンプン、ヒドロキシエチルデンプンなど）、水溶性の天然多糖類（アルギン酸ナトリウム、キサンタンガム、グアガムなど）、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

親油性単量体）と同じでよい。

多糖類のオキシアルキレンエーテルとビニル単量体との重量比は特に限定されないが、ビニル単量体は多糖類のオキシアルキレンエーテルの量より少ないことが好ましい。

架橋剤の種類および量としては、熱応答性樹脂樹脂（1）で説明したものと同じでよい。

また、架橋重合体あるいはグラフト重合架橋体（ハ）の製造法についても、前記の熱応答性樹脂（1）で説明した製造法と同じでよい。

本発明において、ポリN-アルキルアクリラミドの架橋体を主な構成成分とする（3）の熱応答性樹脂としては、例えば、特開昭60-90010号、特開昭60-168705号、特開昭60-168706号、特開昭60-170607号、特開昭60-170608号、特開昭60-170609号、特開昭61-55180号、特開昭61-103913号の各公報に記載されている架橋重合体などが挙げられる。

本発明において、ポリビニルメチルエーテルの架橋体を主な構成成分とする（4）の熱応答性樹脂としては、例えばメチルビニルエーテルをカチオン

重合して得られる非結晶性のアタクチックポリマーの水溶液に高エネルギーの放射線(γ線、電子線など)を照射して架橋体とした後、乾燥して得られる熱応答性樹脂などが挙げられる。

本発明において、熱応答性樹脂の吸水能力は、通常 10ml/g 以上、好ましくは 20ml/g 以上、さらに好ましくは $30\sim 1,000\text{ml/g}$ である。

熱応答性樹脂は通常、粉粒状で使用されるが、必ずしもこれに限定されず、フィルム状、シート状あるいは特定形状に成形したものも使用できる。また粉粒状の場合、粒子径の小さい程放水速度が速くなり好ましい。

本発明における熱応答性樹脂に、增量剤、充填剤として有機質の粉末または繊維[例えば、パルプ、オガクス、合成樹脂繊維など]；無機質粉末または繊維[例えばバーライト、シリカ粉末、ガラス繊維、ロックウールなど]等を併用してもよい。また、防腐剤、殺菌剤、界面活性剤、脱臭剤、活性炭、キレート化剤、発泡剤などを添加してもよく、添加量は通常使用されている量でよい。

系凝集剤を用いて凝集処理した汚泥やスラッジ、フィルタープレスや真空脱水機など機械を用いて脱水処理した汚泥やスラッジなども含まれる。

懸濁物質含有水の懸濁物質の濃度(S S分)は、懸濁物質の種類、発生源、前処理の有無などにより種々変わるため特に限定されないが、通常 $0.1\sim 50\%$ 、好ましくは $1\sim 30\%$ である。

本発明において脱水材は、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して懸濁物質含有水と接触することにより、実質的に水のみを吸収するようにされている。

この脱水の方法は特に限定されず任意の方法をとりうる。例えば、透水層の袋に入れた脱水材を懸濁物質含有水中に投入し、吸水した後に脱水材を取り出す方法；前記シート状の脱水材に透水層を介して懸濁物質含有水を流延して接触させ、吸水した後に脱水材を分離する方法；脱水材を透水層でサンドイッチ状に挟み込んでシート状にしたものを懸濁物質含有水中に挿入し、吸水した後に引き上げる方法；第1図に示した連続的に懸濁物

本発明において、上記の熱応答性樹脂そのものを脱水材として使用することができる。その他、(a)熱応答性樹脂を透水層でサンドイッチ状に挟み込んでシート状にした形態のもの、(b)透水層からなる袋に熱応答性樹脂が入っている形態のもの、(c)熱応答性樹脂とゴムおよび／または熱可塑性樹脂とを混練してシート状、板状、チップ状、紐状あるいは特定形状に成形した形態のもの、(d)熱応答性樹脂を樹脂バインダーとともに、透水性またはその他の基材にコーティングまたは接着してシート状とした形態のものなども脱水材として使用することができる。

本発明において懸濁物質含有水としては、下水し尿、活性汚泥、上水用河川水、鉱工業その他各種産業の排水(染色排水、紙・パルプ工業排水、皮革工業排水、有機および無機化学工業排水、食品工業排水など)、砂・砂利採取排水、土木建設現場からの排水、選鉱排水、干拓地・泥沼地へのドロなどの有機および／または無機の懸濁物質含有排水が挙げられる。また、高分子凝集剤や無機

質含有水を脱水する装置において、ベルトコンベアの透水層側の表面に脱水材を存在させるか、あるいは熱応答性樹脂とゴムおよび／または熱可塑性樹脂とを混練したベルトコンベアを使用する方法などが挙げられる。

本発明の脱水方法において、脱水材の使用量は、懸濁物質含有水の種類、濃度(S S分)、熱応答性樹脂の種類、脱水材中の熱応答性樹脂の量などにより種々変化させることができるが、懸濁物質含有水中的水分の量に対して脱水材中の熱応答性樹脂の量が、通常 0.05% 以上、好ましくは $0.1\sim 2.0$ 重量%である。

懸濁物質含有水中的水分を吸収した脱水材は、熱応答性樹脂の応答温度以上のに加温することにより、脱水材に吸収された水を放水して再使用することができる。これを繰り返すことにより、連続して懸濁物質含有水の脱水を行うことができる。

加温の方法としては特に限定されず任意の方法をとりうる。例えば、水分を吸収した脱水材に、(1)熱風あるいは温風を吹き付ける方法、(2)赤外

線ランプを照射する方法、(3)マイクロ波を照射する方法などが挙げられる。また、加温されたゾーン内を通過させる方法や加温された材料を脱水材表面に接触させる方法も可能である。

加温する温度は、熱応答性樹脂の種類、樹脂の応答温度、脱水材の吸水量、加温時間などにより種々変化させることができるために限定ではなく、通常30°C以上、好ましくは40°C以上、特に好ましくは50°C～95°Cである。

加温時間についても熱応答性樹脂の種類、脱水材の吸水量、吸水ゲルの厚み、加温温度、加温方法などにより種々変化させることができるために限定ではなく、通常10秒～60分、好ましくは30秒～30分である。

本発明の脱水方法を適用して、連続的に懸濁物質含有水を脱水するに当り、その実施態様としては、水分を透過するが懸濁物質を透過しない透水層を介して懸濁物質含有水を可逆熱応答性樹脂からなる脱水材と接触させる工程【I】と、吸水した脱水材を該樹脂の応答温度以上に加温して放水

させる工程【II】とが連続的に繰り返されるのが好ましい。

第1図には、本発明の脱水方法を適用して、連続的に懸濁物質含有水を脱水する装置の実施態様の一例を示したが、本発明の実施態様はこれに限定されるものではなく、前記【I】から【II】の工程が包含されておればよい。

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下において、部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

製造例1(可逆熱応答性樹脂の製造)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ で表されるビニル単量体15部、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ 15部、メチレンビスアクリルアミド0.2部および水120部を開閉可能な密閉容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を15°Cとした後、0.15%の過硫酸アンモニウム水溶液10部および0.5%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液10部を添加して重合させたところ発熱とともにゲル状となった。得られたゲルを細断した後、120°Cの熱風で乾燥し、20～100メッシュの粒度に粉碎して熱応答性樹脂(I)を得た。この樹脂の吸水能力は52g/gであった。

製造例2(可逆熱応答性樹脂の製造)

製造例1の $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_5(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ 15部および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ 15部に代えて、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ 20部およびアクリル酸ナトリウム10部を使用する以外は製造例1と同様にして熱応答性樹脂(I)を得た。このものの吸水能力は153g/gであった。

製造例3(可逆熱応答性樹脂の製造)

キトサン10部、ナトリウムメチラート2部、イソプロピルアルコール60部、水10部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下でプロピレンオキサイド15部とエチレンオキサイド15部との混合物を60～80°Cで徐々に加え、更に同温度で圧力の低下が認められなくなるまで熟成した。反応物をろ過して得ら

れた固体物を乾燥することによりキトサンのオキシアルキレンエーテル(a)を得た。

キトサンのオキシアルキレンエーテル(a)10部とエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部を水90部に溶解し、105°Cで3時間反応させながら乾燥した。乾燥物を20～100メッシュの粒度に粉碎して熱応答性樹脂(I)を得た。この樹脂の吸水能力は46g/gであった。

製造例4(可逆熱応答性樹脂の製造)

キトサンのオキシアルキレンエーテル(a)10部とアロンビスS(ポリアクリル酸ナトリウム;日本純薬製)2部およびエチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部を使用した以外は製造例3と同様にして、熱応答性樹脂(I)を得た。この樹脂の吸水能力は168g/gであった。

製造例5(可逆熱応答性樹脂の製造)

キトサンのオキシアルキレンエーテル(a)10部、アクリル酸ナトリウム3部、メチレンビスアクリルアミド0.04部および水40部を開閉可能な密閉容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を15°Cとした後、

0.15%の過硫酸アンモニウム水溶液10部および0.5%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液10部を添加して重合させたところ発熱とともにゲル状となった。得られたゲルを細断した後、120℃の熱風で乾燥し、20~100メッシュの粒度に粉碎して熱応答性樹脂(+)を得た。この樹脂の吸水能力は206g/gであった。

製造例6(可逆熱応答性樹脂の製造)

N-エチルメタクリルアミド22.5部、アクリル酸ナトリウム2.5部、メチレンビスアクリルアミド0.05部および水75部を開閉可能な密閉容器に仕込み、窒素雰囲気下で液温を15℃とした後、0.2%の過硫酸アンモニウム水溶液10部および0.6%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液10部を添加して重合させたところ発熱とともにゲル状となった。得られたゲルを細断した後、120℃の熱風で乾燥し、20~100メッシュの粒度に粉碎して熱応答性樹脂(+)を得た。この樹脂の吸水能力は146g/gであった。

実施例1

活性汚泥(S S分: 3%) 1Kgに対し、製造例1~6で得た可逆熱応答性樹脂からなる脱水材40gを

350メッシュのナイロン網で作った袋に入れ、排水中に投入した。排水全体を約20分間ゆるく搅した後、水分を吸収した脱水材の入った袋を取り出したところ、排水は固形状のスラッジに変化していた。回収したスラッジの含水率を測定した結果を第1表に記載する。

水分を吸収した脱水材の入った袋を60~80℃の温風をあてて加温したところ水分が放出され、脱水材は収縮した。加温前の重量と加温後の重量との比を求め、これを収縮率Iとして第1表に記載した。

加温により放水処理した脱水材を、再び新しい排水(S S分: 3%) 1Kgに投入し、上記と同様の脱水操作と放水処理を行った。その都度新しい排水1Kgを使用して、この一連の操作を更に3回繰り返した。脱水材を合計5回再使用した後の、回収スラッジの含水率を測定した。この結果を第1表に記載する。

第1表

熱応答性樹脂	1回目含水率(%)	収縮率I(%)	5回目含水率(%)
イ	85	84	87
ロ	77	87	78
ハ	81	86	84
ニ	75	89	76
ホ	72	92	71
ヘ	83	81	88

実施例2

製造例1~6で得た可逆熱応答性樹脂からなる脱水材を80g/m²の割合で不織布上に均一に散布し、更にその上にもう1枚の不織布を重ねてサンドイッチ状の脱水材を作製した。この上に350メッシュの金網を重ねて、粘土質を含む土木工事排水(S S分: 7%)を流した。約10分後、金網上には脱水された固形状のスラッジが堆積しており、金網を取り除くことにより簡単に回収された。回収した

スラッジの含水率を測定した結果を第2表に記載する。

水分を吸収した脱水材に赤外線ランプを照射し、70~90℃の温度に脱水材を加温したところ水分が放出され、脱水材は収縮した。加温前のゲルの厚さと加温後の厚さとの比を求め、これを収縮率IIとして第2表に記載した。

加温により放水処理した脱水材に、金網を重ねて新しい排水(S S分: 7%)を流し、上記と同様の脱水操作と放水処理を行った。その都度新しい排水を使用して、この一連の操作を更に3回繰り返した。脱水材を合計5回再使用した後の、回収スラッジの含水率を測定した。この結果を第2表に記載する。

第2表

熱応答性樹脂	1回目含水率(%)	収縮率I(%)	5回目含水率(%)
イ	76	85	79
ロ	71	88	74
ハ	73	84	75
ニ	66	91	67
ホ	64	93	63
ヘ	74	83	77

実施例3

脱水材として製造例2、5、6で得た可逆熱応答性樹脂(ロ)、(ホ)または(ヘ)をそれぞれ第1図のベルトコンベアー上に固着し、透水層に350メッシュのナイロン網と金網と併用した脱水装置に、前記の粘土質を含む土木工事排水(S S 分: 7%)を連続的に流して連続脱水試験を実施した。なお、放水処理工程では赤外線ランプを照射して、脱水材の温度を70~90°Cに加温した。

浸漬して脱水処理する方法や加熱乾燥により水分を蒸発させる従来の方法のように特別な設備を必要としない。しかも放水処理した脱水材の再使用時には初期に近い吸水能力を復元する。

(3)上記(1)および(2)の操作を繰り返すことにより、懸濁物質含有水の脱水を連続的に行うことができる。

(4)懸濁物質そのものには成分・組成などの変化が生じないことから、脱水された懸濁物質の有効利用が可能となる。

上記効果を奏することから本発明の脱水方法は、下水し尿、活性汚泥、上水用河川水、鉱工業その他各種産業の排水(染色排水、紙・パルプ工業排水、皮革工業排水、有機および無機化学工業排水、食品工業排水など)、砂・砂利採取排水、土木建設現場からの排水、透水層排水、干拓地・泥沼地のヘドロなどの有機および/または無機の懸濁物質含有排水などの脱水処理および固液分離に有效である。さらに、高分子凝集剤や無機系凝集剤を用いて凝集処理した汚泥やスラッジ、フィルターブ

脱水された懸濁物質スラッジの含水率を経時的に測定し、その結果を脱水材のリサイクル回数と対応させて第3表に記載した。

本発明の脱水方法は、懸濁物質含有水の連続脱水および固液分離に極めて有効であった。

第3表

熱応答性樹脂	含水率(%)		
	1回目	5回目	10回目
ロ	73	76	75
ホ	65	68	70
ヘ	74	73	77

【発明の効果】

本発明の脱水方法は、次のような効果を奏する。

(1)懸濁物質含有水から水分のみを選択的に吸収するため、懸濁物質含有水を容易に固液分離することができる。

(2)吸水した脱水材を加温することにより放水処理ができるため、操作が簡単であり、電解質溶液に

レスや真空脱水機など機械を用いてあらかじめ脱水処理した汚泥やスラッジなどの脱水処理にも適用できる。

また、固液分離された懸濁物質を、土壤、肥料、培土、飼料、資材などに再利用する目的や、回収した水を再利用する目的にも有効である。

4. 図面の簡単な説明

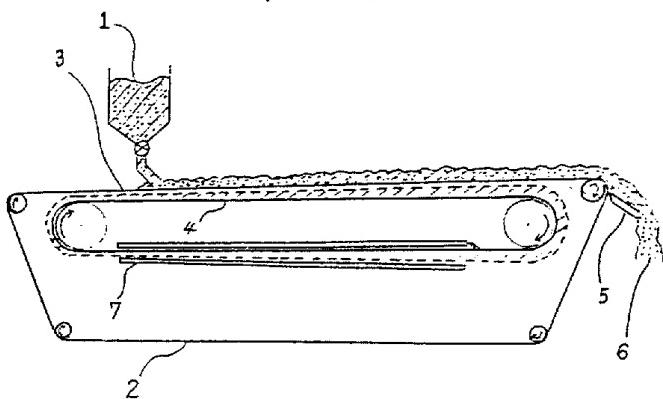
第1図は、本発明の脱水方法を適用して、連続的に懸濁物質含有水を脱水する装置の実施態様の一例を示す概略図である。図中、1は懸濁物質含有水、2は透水層、3は脱水材あるいは熱応答性樹脂、4はベルトコンベアー、5は搔き取り装置、6は脱水された懸濁物質(スラッジ)、7は赤外線ランプを示す。

特許出願人

三洋化成工業株式会社



第 1 図



DERWENT-ACC-NO: 1990-055394**DERWENT-WEEK:** 199008*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Dehydrating aq. soln. of high concn. of suspended solids by contacting soln. through water permeable membrane with reversible thermal responsive resin

INVENTOR: AKAMATSU T; HASHIMOTO S ; TANAKA K**PATENT-ASSIGNEE:** SANYO CHEM IND LTD [SANN]**PRIORITY-DATA:** 1988JP-161228 (June 28, 1988)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 02009498 A	January 12, 1990	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 02009498A	N/A	1988JP- 161228	June 28, 1988

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP

C02F11/12 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02009498 A**BASIC-ABSTRACT:**

Aq. soln. contg. high conc. of suspended solids is contacted indirectly through water permeable membrane with reversible thermal responsive resin (1), water is absorbed by resin, by heating resin absorbed water is made to desorb and resin is submitted to re-use. (1) is made from vinyl monomer contg. oxyalkylene ether gp. (A), crosslinking agent (B) and opt. other vinyl monomer. (1) is crosslinked resin constituted from oxyalkylene ether or polysaccharide. (1) is resin constituted from crosslinked poly-N-alkylacrylamide. (1) is resin constituted from crosslinked polyvinylmethylether.

USE/ADVANTAGE - Used for dehydrating aq. soln. contg. large amt. of suspended solids. Method can separate water and solid from aq. soln. contg. large amt. of suspended solids, also dehydration agents that absorb water can be easily dehydrated by warming, and special facilities for drying in conventional methods are unnecessary. Dehydrated resin shows initial water absorbing capacity and can be used repeatedly.

TITLE-TERMS: DEHYDRATE AQUEOUS SOLUTION HIGH CONCENTRATE SUSPENSION SOLID CONTACT THROUGH WATER PERMEABLE MEMBRANE REVERSE THERMAL RESPOND RESIN

DERWENT-CLASS: A97 D15 J01

CPI-CODES: A09-A; A09-A01A; A12-W11A; A12-W11D;
A12-W11J; D04-A01F; D04-B; J01-C03;

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-
NUMBERS:** ; 1766U ; 5020U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0030 0034 0037 0043 0206
0231 0502 0503 0586 0587 0878
0879 1215 1279 1588 1592 1989
2002 2014 2020 2021 2034 2066
2116 2122 2123 2300 2512 2541
2585 2733 3152 3205 3250 3256
3270

Multipunch Codes: 028 034 039 04- 06- 074 075 077
081 086 09- 091 093 134 147 15&
198 231 239 240 259 264 266 27&
271 273 28& 31- 336 341 355 393
40- 473 48- 501 51& 52& 532 533
535 540 546 575 58& 58- 583 589
59& 623 624 679 688 690 691 720
721 723 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1990-024160